

PAT-NO: JP410266015A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10266015 A
TITLE: PRODUCTION OF FLUORORESIN POROUS
HOLLOW YARN
PUBN-DATE: October 6, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
SATO, YOSHIAKI
HOSHIKO, TAKESHI
KANEDA, SAKUKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
JUNKOSHA CO LTD	N/A

APPL-NO: JP09072039

APPL-DATE: March 25, 1997

INT-CL (IPC): D01F006/00, B01D071/36 , C08J009/00 ,
C08J009/26 , D01F001/08

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a porous hollow yarn of a fluororesin suitable for a filtration membrane, a dialytic membrane, a gas separation membrane, a reverse osmosis membrane, an ultrafiltration membrane or a precise filtration membrane.

SOLUTION: At least one fluororesin is kneaded with a

solvent-soluble resin
having the affinity for or the compatibility with the fluororesin to form a solid material, which is then molded into a hollow form with an **extruder**, then heat-treated at the melting point of the fluororesin or above and further dipped in a solvent to dissolve the solvent-soluble resin and provide a porous material. Otherwise, the surface of a **core wire 1 is coated with the resultant** **solid material with the extruder or the core wire** 1 coated with at least one layer 2 thereon is drawn together with the **core wire** 1, then heat-treated at the melting point of the fluororesin or above and further dipped in the solvent to dissolve the resin soluble in the solvent and form the porous material. The **core wire** 1 is subsequently drawn and **removed**.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-266015

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

(51)Int.Cl.⁶

D 0 1 F 6/00
B 0 1 D 71/36
C 0 8 J 9/00
9/26
D 0 1 F 1/08

識別記号

CEW

F I

D 0 1 F 6/00
B 0 1 D 71/36
C 0 8 J 9/00
9/26
D 0 1 F 1/08

B

CEWA

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全5頁)

(21)出願番号

特願平9-72039

(22)出願日

平成9年(1997)3月25日

(71)出願人 000145530

株式会社潤工社

東京都世田谷区宮坂2丁目25番25号

(72)発明者 佐藤 喜昭

東京都世田谷区宮坂2丁目25番25号 株式
会社潤工社内

(72)発明者 皇子 健

東京都世田谷区宮坂2丁目25番25号 株式
会社潤工社内

(72)発明者 金田 佐久子

東京都世田谷区宮坂2丁目25番25号 株式
会社潤工社内

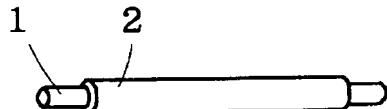
(74)代理人 弁理士 米澤 明 (外7名)

(54)【発明の名称】 フッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法

(57)【要約】

【課題】 フッ素樹脂の多孔質中空糸を得る。

【解決手段】 少なくとも1種のフッ素樹脂と、該フッ素樹脂と親和性もしくは相溶性であって溶剤に可溶な樹脂とを混練して固形物を形成し、得られた固形物を押出機によって中空状に成形した後に、該フッ素樹脂の融点以上において加熱処理した後、溶剤中に浸漬して溶剤に可溶な樹脂を溶解して多孔質化するか、得られた固形物を芯線上に押出機によって被覆した後、あるいは芯線上に少なくとも1層被覆したものを芯線と共に延伸した後に、該フッ素樹脂の融点以上の温度において加熱処理した後、溶剤に浸漬して溶剤に可溶な樹脂を溶解して多孔質化し、その後に、芯線を延伸して除去する中空状多孔質体の製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法において、少なくとも1種のフッ素樹脂と、該フッ素樹脂と親和性もしくは相溶性であって溶剤に可溶な樹脂とを混合して固体物を形成し、得られた固体物を押出機によって中空状に成形した後に、該フッ素樹脂の融点以上において加熱処理した後、溶剤中に浸漬して溶剤に可溶な樹脂を溶解して多孔質化するか、得られた固体物を芯線上に押出機によって少なくとも一層被覆した後、そのまま、あるいは芯線と共に延伸した後に、該フッ素樹脂の融点以上において加熱処理した後、溶剤に浸漬して溶剤に可溶な樹脂を溶解して多孔質化し、その後芯線を延伸して除去することを特徴とするフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法。

【請求項2】 フッ素樹脂がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体(EPA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、アモルファスフッ素樹脂、含フッ素ポリイミドから選ばれるフッ素樹脂であることを特徴とする請求項1記載のフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法。

【請求項3】 有機溶剤に可溶な樹脂と、この溶剤に可溶な樹脂と親和性もしくは相溶性を有するフッ素樹脂からなる組成物を有機溶剤に可溶な樹脂の融点以上であって該フッ素樹脂の融点以下の温度において加熱成形の後に、該フッ素樹脂の融点以上において加熱処理した後に有機溶剤に可溶な樹脂を有機溶剤によって溶出除去することを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法。

【請求項4】 フッ素樹脂と有機溶剤に可溶な樹脂とかなる被覆層が、組成の異なる複数の被覆層を形成したものであることを特徴とする請求項1または3項のいずれか1項に記載のフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は沪過膜、透析膜、気体分離膜、逆浸透膜、限外沪過膜、精密沪過膜に好適なフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】中空糸等の中空状の多孔質体が各種の物質の分離装置に用いられている。中空状の多孔体は、中空の合成樹脂、中空纖維の壁部を透過膜として利用するものであるが、円筒状の外筒内に多数の中空体を収容したモジュールは、平板状の膜を用いたものに比べて、膜の充填密度を高めることができ、小型の装置が得られるという特徴を有している。

【0003】フッ素樹脂からなる多孔質体は、一般的な炭化水素系の合成樹脂を原料とするものに比べて耐薬品性、耐熱性等の面で優れており、半導体、食品等の製造分野をはじめとして各種の分野でひらく用いられている。ところが、代表的なフッ素樹脂であるポリテトラフルオロエチレンの多孔質体は、ポリテトラフルオロエチレン粉末に液状潤滑剤を添加混練して押し出した成形物を加熱しながら少なくとも一方向に延伸することによって製造されている。また、ポリテトラフルオロエチレン、あるいはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体(EPA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)等に食塩等の可溶性の塩類を混合して、溶融混練後押出成形した後に、食塩等を溶出することによって製造して多孔質体を製造することも行われている。

【0004】さらに、ETFEに油状のクロロトリフルオロエチレン(CTFE)オリゴマーを混合して押し出し、その後オリゴマーを抽出して多孔質体とすることも行われているが、この場合には、成形加工が困難であるとともに、オリゴマーの抽出あるいは孔径の調整が困難であるという問題があった。また、溶融成形し、次いで成形物よりフッ化ビニリデン系重合体および無機微粉末を抽出してエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体多孔膜を形成することが特開平6-240042号公報に記載されており、この方法を用いることによって、押出成形によって管状体等の各種の形状のものを作製することができる。

【0005】ところが、この方法では、熱可塑性のフッ素樹脂と溶剤可溶性のフッ化ビニリデン系の樹脂の両者が溶融した状態で溶融成形しているので、押し出しによって得られる成形物は、押し出し成形時に受ける剪断力のため、溶融した樹脂は纖維化し、その結果、押出方向に方向性を有する纖維状のものが融着したものとなり、押出方向の強度は得られるものの、それ以外の方向に十分な強度を有した任意の孔径の多孔質体を得ることができなかった。以上のように、従来の方法では、任意の孔径の三次元連続気泡を有する強度分布が一様なフッ素樹脂多孔質中空糸を得ることが困難であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、押出加工や、樹脂溶液からは製造が困難な、強度が均質で厚みの薄いフッ素樹脂多孔質中空糸を製造することを課題とするものである。.

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、フッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法において、少なくとも1種のフッ

素樹脂と、該フッ素樹脂と親和性もしくは相溶性であつて溶剤に可溶な樹脂とを混合して固形物を形成し、得られた固形物を押出機によって中空状に成形した後に、該フッ素樹脂の融点以上において加熱処理した後、溶剤中に浸漬して溶剤に可溶な樹脂を溶解して多孔質化するか、得られた固形物を芯線上に押出機によって少なくとも一層被覆した後、そのまま、あるいは芯線と共に延伸した後に、該フッ素樹脂の融点以上において加熱処理した後、溶剤に浸漬して溶剤に可溶な樹脂を溶解して多孔質化し、その後芯線を延伸して除去するフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法である。フッ素樹脂がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(EPA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(PVDF)、アモルファスフッ素樹脂、含フッ素ポリイミドから選ばれるフッ素樹脂である前記のフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法である。また、有機溶剤に可溶な樹脂と、この溶剤に可溶な樹脂と親和性もしくは相溶性を有するフッ素樹脂からなる組成物を有機溶剤に可溶な樹脂の融点以上であつて該フッ素樹脂の融点以下の温度において加熱成形の後に、該フッ素樹脂の融点以上において加熱処理した後に有機溶剤に可溶な樹脂を有機溶剤によって溶出除去する前記のフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法である。フッ素樹脂と有機溶剤に可溶な樹脂とからなる被覆層が、組成の異なる複数の被覆層を形成したものである前記のフッ素樹脂多孔質中空糸の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明では、有機溶剤に可溶性の樹脂とフッ素樹脂とを混合して有機溶剤に可溶性の樹脂の融点以上であつて、フッ素樹脂の融点以下の温度において、樹脂の混合物を加熱成形すると、有機溶剤に可溶性の樹脂は溶解するが、融点の高いフッ素樹脂は溶解せず、有機溶剤に可溶性の樹脂の溶融物中にフッ素樹脂が充填した状態となつた成形体が得られる。次いで、得られた成形体を、そのままあるいはペレット化して中空体あるいは芯線上に被覆した後に、フッ素樹脂の融点以上の温度に加熱すると有機溶剤に可溶性の樹脂とフッ素樹脂は融点以上において混じり合わないものであるので、フッ素樹脂は溶解によって有機溶媒に可溶性の樹脂中で凝集をして三次元的に結合するものである。成形体をペレット化する際には、界面活性剤等の助剤を混合しても良い。

【0009】その結果、有機溶剤に可溶性の樹脂の溶融物中において、フッ素樹脂の粒子が凝集、結合することによって非纖維状の微細結合部材が三次元的に連続した連続気泡を有する三次元網目構造体を得ることができ

る。その後、有機溶剤中に浸漬して有機溶剤に可溶な樹脂を溶解して多孔質化し、中空体あるいは芯線上に被覆した被覆物を取り除くことによって中空糸を得ることができる。

【0010】なお、本発明において、「非纖維状の微細結合部材」とは、粒子の表面部分の溶融物から形成され、周囲の粒子の相互を結合する部材を称し、焼結のように密着する粒子の表面部分において相互が接合したものとは異なり、また粒子が完全に溶融し粒子の溶融物によって形成された纖維状物で結合されたものとも異なる。したがって、得られる多孔質体は押出方向等の特定の方向への配向をしておらず、均質に分布した三次元網目状構造を有しており、いずれの方向への機械的強度も実質的に均一な機械的強度が大きな多孔質中空糸が得られる。また、本発明の方法では、押出機によって中空状に成形しても良いが、押出機によって芯線上に被覆して加熱処理を行つた後に芯線を引き抜いたり、あるいは芯線と共に任意の径に延伸した後に、芯線を引き抜くことによって多孔質中空糸を製造しても良い。

【0011】図面を参照して、本発明を説明する。図1は、本発明のフッ素樹脂製造方法を説明する図である。芯線1上には、電線の被覆等に一般に使用されている一軸押出機等によってフッ素樹脂層2を形成することができ、芯線上にフッ素樹脂層を形成した後に、電気炉中にいて加熱を行う。また、加熱を芯線1に通電して行つても良い。

【0012】電気炉中にいて加熱を行うと外部から順次フッ素樹脂の溶融が進行し、溶融によってフッ素樹脂の凝集が進む。その結果、中空糸壁に形成される微細孔の孔径は外側の孔径が内側の孔径に比べて小さくなる。

【0013】また、芯線を加熱すると、内側から先に加熱されるために、内側の孔径が外側の孔径よりも大きなものが得られる。芯線上にフッ素樹脂の組成物を積層した積層体を電磁誘導加熱等によって芯線を加熱することによって焼結させると、芯線から積層物の外側へ徐々に加熱されるので、焼結時間、焼結温度が芯線側と外側において差が生じ、中空糸の内面側と外面側の孔径が異なるものを得ることができ、例えば、内面側の孔径が大きく、外側の孔径が小さいものが得られる。

【0014】また、図2に、芯線1上にフッ素樹脂層を形成した部材の断面図を示すように、芯線1上に樹脂の組成が異なる層を積層しても良く、使用する樹脂は同一の樹脂として混合比のみを変えて良い。たとえば、芯線1上に、組成の異なるフッ素樹脂の複数層を形成した場合には、フッ素樹脂の融点の違いによって、形成する孔径を変えることが可能となる。例えば、2層押出によって、下層3および上層4の2層構成とともに、両層のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)と有機溶剤に可溶な樹脂の混合割合を変えて、

50 電気炉中で外側から加熱すると ETFE の割合の多い層

は、ETFEの割合の少ない層に比べて開孔径が小さくなる。

【0015】芯線上に異なるフッ素樹脂の複数層を形成する場合には、芯線上に下層を被覆し、その後、上層を下層に被覆して積層体を順次形成する方法、あるいは芯線上に下層および上層を同時多層押し出しする方法によって形成することができる。

【0016】また、フッ素樹脂として、例えばテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体

(FEP)とテトラフルオロエチレン-パーアルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)のように組成の異なるものを、下層および上層に使用すると、融点の低いFEPの層は孔径が大となり、融点の高いPFAの層は、孔径が小さくなる。このように、孔径の大小を調整することにより、例えば表面のみ孔径が小さくなるようにした場合には、透水性等を犠牲にすることなく、小さな粒径のものを済過により分離することが可能な多孔質中空糸を得ることができる。

【0017】本発明に用いることができる有機溶剤に可溶性の樹脂とフッ素樹脂の組み合わせは、有機溶剤に可溶性の樹脂と、この有機溶剤に可溶性の樹脂の融点以上

の温度の融点を有する熱可塑性のフッ素樹脂とから選ばれ、両者の樹脂が溶融状態において混じり合わないものから選ばれる。具体的には、フッ素樹脂として、テトラ

フルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーアルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーアルオロアルキルビニルエーテル共重合体(EPA)、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)、アモルファスフッ素樹脂、含フッ素ポリイミド等を用いる場合には、有機溶剤に可溶性の樹脂としてテトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとの共重合体であるネオフロンVDF(ダイキン製)、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロブレビレンとの共重合体THV(スリーエム製)を用いることができ、樹脂の溶出に用いる有機溶剤としては、アセトン、N-メチルピロリドン(NMP)を挙げることができる。有機溶剤に可溶性の樹脂と、この樹脂の融点以上の融点を有するフッ素樹脂の混合比は、体積比で95:5ないし95:95である。また、芯線上に被覆するフッ素樹脂の厚さは、好ましくは1~300μmである。

【0018】また、本発明の方法は、以上のような、有機溶剤に溶解しない熱可塑性のフッ素樹脂に限らず、ポリフッ化ビニリデンのような有機溶媒に可溶性の樹脂から多孔質中空糸を製造する際にも同様の方法を適用することにより、均質な開孔が分布した多孔質中空糸を製造することができる。

【0019】ポリフッ化ビニリデンのような有機溶剤に可溶なフッ素樹脂の場合には、N-メチルピロリドン、

ジメチルホルムアミド、アセトン等に溶解させた樹脂溶液を、ポリフッ化ビニリデンは不溶で、溶媒が溶解する水等の溶解液中にノズルから注入して、多孔質中空糸を製造することが可能である。ところが、このような方法によって得られる多孔質中空糸では、溶媒の溶解液に直接に接触する多孔質中空糸の内面、および外面上には緻密層が形成され、開孔が均質な多孔質体を得ることはできなかったが、本発明の方法を適用することによって均質な開孔を有する多孔質中空糸を得ることができる。

【0020】すなわち、ポリフッ化ビニリデンと有機溶剤に可溶なフッ素樹脂とを混合した後に、押出成形機によって中空体に加熱成形したもの、有機溶剤に可溶なフッ素樹脂の溶液とポリフッ化ビニリデンの溶液を混合した後に溶剤を除去した後に、押出成形機によって中空体に加熱成形したもの、あるいは押出成形機によって、芯線上に被覆した後に、有機溶剤に可溶なフッ素樹脂を溶解し、ポリフッ化ビニリデンを溶解しない有機溶剤中に浸漬して、有機溶剤に可溶なフッ素樹脂を溶解除去した後に芯線を引き抜くか、あるいは芯線とともに延伸することによって任意の径の多孔質中空糸を製造することができる。

【0021】

【実施例】以下に、実施例を示し、本発明を説明する。

実施例1

粒子径5~10μmのテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体(ETFE)の粉末(旭硝子、アフロンCO P、CA)400gをテトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂(ダイキン工業、ネオフロンVDF)の粉末1700gとを混練し、180°Cでペレットにした後、押出機により金属線に190°Cで100μmの厚さに被覆し、さらに、この層の上に、ETFEの700gとテトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂320gとを混練したペレットを押出機で同様に50μmの厚さに積層して被覆した。次いで、電気炉中において、300°Cで加熱処理した後、アセトンに浸漬してテトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂を完全に溶解させ、除去した。金属線を引き抜いてテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体多孔質中空糸を得た。得られた多孔質中空糸は、内径500μm、外径800μmであって、空孔率が30%、孔径0.1μmの外層と、空孔率80%、孔径1μmの内層から形成されたものであった。

【0022】実施例2

芯線上にフッ素樹脂の組成物を積層した積層体を、アセトン中に浸漬する前に、芯線と共に均等に1.5倍の長さに延伸した点を除いて実施例1と同様にして中空糸を作製した。得られた中空糸は、内径500μm、外径700μmであり、壁面には、孔径0.3~0.5μmの微細な開孔を有する多孔質中空糸であった。

【0023】実施例3

乳化重合法によって得られた粒子径0.01~1μmのFEPの水性ディスパージョン（三井デュポンフロロケミカル、120J、固体物57重量%）118gをテトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂（ダイキン工業、ネオフロンVDF）の20重量%アセトン溶液300gとを混合しゲル化させた。搅拌後固形分を沪過により取り出し、110°Cで乾燥し、水分を除去した。得られた塊状物を240°Cでペレットした後に、押出機によって銅線上に240°Cで被覆し、厚さが100μmの被覆を形成した後に、600gのテトラフルオロエチレン-パーカルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）と360gのVDFを混合した後に、同様に厚さ100μmの被覆を形成した。次いで、電気炉中において、330°Cで加熱処理した後、アセトンに浸漬してテトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂を完全に溶解させ、除去した。金属線を引き抜いてフッ素樹脂の多孔質中空糸は、内径500μm、外径900μmであって、空孔率が60%、孔径0.2μmの外層と、空孔率50%、孔径0.3μmの内層から形成されたものであった。

【0024】実施例4

芯線上にフッ素樹脂の組成物を積層した積層体を、アセトン中に浸漬する前に、芯線と共に均等に1.2倍の長さに延伸した点を除いて実施例1と同様にして中空糸を作製した。得られた中空糸は、内径500μm、外径750μmであり、壁面には、孔径0.3~0.5μmの微細な開孔を有する多孔質中空糸であった。

【0025】実施例5

テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂（ダイキン工業、ネオフロンVDF）20gをN-メチルピロリドン80gに溶解する。ポリフッ化ビニリデン（アウジモント 301F）20gをN-メチルピロリ

ドン80gに溶解する。両溶液を十分に搅拌しながら混合し、混合溶液を水に注ぎ入れ、N-メチルピロリドンを除去した後に180°Cで加熱成形してペレット化した後に、押出機で銅の芯線上に230°Cで厚さ60μmで被覆した。次いで、アセトンに浸漬し、テトラフルオロエチレン-フッ化ビニリデン共重合樹脂を完全に溶解させ除去した後に芯線を引き抜いて多孔質中空糸を得た。得られた多孔質中空糸の壁面の孔径は、0.05~0.1μmであった。

10 【0026】実施例6

芯線上にフッ素樹脂の組成物を積層した積層体を、アセトン中に浸漬する前に、芯線と共に均等に1.1倍の長さに延伸した点を除いて実施例1と同様にして中空糸を作製した。得られた中空糸は、内径300μm、外径400μmであり、壁面には、孔径0.03~0.1μmの微細な開孔を有するものであった。

【0027】

【発明の効果】本発明は、有機溶剤に可溶な樹脂と熱可塑性樹脂からなる混合物を有機溶剤に可溶な樹脂の融点以上で熱可塑性樹脂の融点以下の温度において加熱成形後に、熱可塑性樹脂の融点以上の温度の加熱した後に有機溶剤に可溶な樹脂を溶出除去したので、熱可塑性樹脂の粒子同士が凝集し、三次元の網目構造を形成した強度が大きな熱可塑性樹脂の多孔質中空糸を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

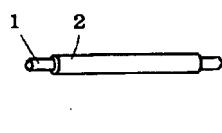
【図1】本発明のフッ素樹脂製造方法を説明する図である。

【図2】芯線上に複数のフッ素樹脂層を形成した部材の断面図を示す図である。

【符号の説明】

1…芯線、2…フッ素樹脂層、3…下層、4…上層

【図1】



【図2】

